

AI
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-015861

(43)Date of publication of application : 22.01.1988

(51)Int.Cl.

C09C 1/64

C09C 3/08

(21)Application number : 61-158917

(71)Applicant : POLA CHEM IND INC

(22)Date of filing : 07.07.1986

(72)Inventor : HORINO MASAOKI
URAMOTO TADAMITSU
TANGE TAKAO
SEKI TOICHI
KAWAI MITSUO

(54) PRODUCTION OF COLORED ALUMINUM PIGMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the title pigment having excellent coloring power and dispersibility without detriment to infrared shielding effect, by depositing a metal oxide layer on the surface of Al powder or an Al-coated inorg. powder.

CONSTITUTION: Al powder or an Al-coated inorg. powder having a particle size of 5W18 μ (e.g., aluminum-coated talc) which has been treated with mineral spirit or a higher fatty acid, is immersed in a soln. contg. a metal salt (e.g., CoCl₂), a chelating org. compd. (e.g., oxalic acid) and a dispersant (e.g., methanol) and having a pH of 5W8 and treated at 60W100° C for 5W60min to deposit 10W80wt% metal oxide layer on the surface of the Al powder or the Al-coated inorg. powder. If desired, the product is subjected to a water repellency treatment with a water repellent selected from the group consisting of higher fatty acids and silicone oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL

EV 511 024 032 US

SEPTEMBER 30 2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑨ 公開 昭和63年(1988)1月22日

C-09 C 1/64
3/08P-BM
PBU7102-4J
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑨ 発明の名称 着色アルミニウム顔料の製造法

⑨ 特 願 昭61-158917

⑨ 出 願 昭61(1986)7月7日

⑨ 発 明 者	堀 野	政 章	静岡県静岡市弥生町648番地	ポラ化成工業株式会社内
⑨ 発 明 者	浦 本	忠 光	静岡県静岡市弥生町648番地	ポラ化成工業株式会社内
⑨ 発 明 者	丹 下	隆 雄	静岡県静岡市弥生町648番地	ポラ化成工業株式会社内
⑨ 発 明 者	関	東 一	静岡県静岡市弥生町648番地	ポラ化成工業株式会社内
⑨ 発 明 者	河 合	充 夫	静岡県静岡市弥生町648番地	ポラ化成工業株式会社内
⑨ 出 願 人	ポラ化成工業株式会		静岡県静岡市弥生町648番地	
	社			

明 細 書

1. 発明の名称

着色アルミニウム顔料の製造法

2. 特許請求の範囲

1) アルミニウム粉末またはアルミニウム被覆無機粉末を金属塩とキレート能を有する有機化合物と分散剤とを含む弱酸性乃至中性のPH領域を有する溶液中に浸漬処理し、アルミニウム粉末またはアルミニウム被覆無機粉末表面上に金属酸化物層を沈着せしめた後、場合により撥水剤による撥水性化処理を行なうことを特徴とする着色アルミニウム顔料の製造法。

2) 金属塩が硫酸塩である特許請求の範囲第1)項記載の着色アルミニウム顔料の製造法。

3) PH領域がPH5以上〜8未満の範囲である特許請求の範囲第1)項記載の着色アルミニウム顔料の製造法。

4) 金属酸化物層の含有率が着色アルミニウム顔料全体に対して10〜80重量%である特許請求の範囲第1)項記載の着色アルミニウム顔料の

製造法。

5) 撥水剤が高級脂肪酸類、シリコンオイルより選択されるものである特許請求の範囲第1)項記載の着色アルミニウム顔料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、改良された着色アルミニウム顔料の製造法に関するものであり、更に詳しくは赤外線カット効果を有し、着色性に優れ、且つ顔料自体の沈殿、偏析、色分け、色むら等を生じない特に化粧料用として好適な着色アルミニウム顔料を提供せんとするものである。

従来、一般に化粧料用として使用されている赤外線カット効果をもつ着色顔料としては、樹脂にアルミ蒸着を施したのち細断したものいわゆるラメ剤などがあつたが、これを例えばメークアップ化粧料に用いる場合、樹脂自体の安全性の問題や、他成分との比重差による分散性の問題、更にメタリック調の元沢が強く、顔面塗布時にキラキラ感が出現し特にベースメーク料には不向きであるなど、自から化粧料の製造上及び刑型上で制限を受

ける問題があった。

これに対して、赤外線カット効果をもつ赤褐色のアルミニウム粉末は灰色～灰黒色を呈していて、メークアップ化粧料に配合した場合、外観色、塗布色ともにくすみを生じやすく、高彩度を有する良質なものが得られなかった。同様に、アルミニウム粉末は粉塵爆発の危険性から微粉末化が難しく、平均粒子径が $13 \sim 50 \mu$ と大きいのが通常であり、従ってメタリックな光沢を有し、赤外線カット効果を明確に感じて風感を感じない濃度でメークアップ化粧料に配合した場合、顔面上におけるメーク色味の発色性が悪く、異様な光沢が出てしまい、メークアップ効果を大きく損うものとなり必然的に使用し得る濃度は $0.1 \sim 0.5\%$ 程度の低い配合濃度に留まり、赤外線カット効果に寄与しないものであった。

一方、これまで塗料等の着色剤を得るため、アルミニウムを着色顔料化する技術も存在していた。例えば特公昭53-4004号や特公昭55-5780号には、好ましくはペーマイト処理をし

たアルミニウム粉末を弱アルカリ性の処理液で処理して着色アルミニウム顔料を得る方法が既に開示されている。

然しながら、斯る方法によるアルミニウムの着色顔料化は、アルミニウムが両性物質でしかも反応性の非常に高い物質であるため、アルカリ処理液中で急激な溶解、突沸が生じ、着色度（金属水酸化物の被覆率）のコントロールが殆んど不可能であること、及び単位重量当りの表面積は粒子径が小さくなる程大きくなる為、粒子径の小さなもの（例えば 13μ 以下）のものをを用いると上記の溶解性の問題から着色化処理自体が困難となるなどの問題があった。また、得られた着色アルミニウムについても、ペーマイト処理がアルミニウムの赤外線カット効果の低下を招くこと、更にアルカリ条件下で金属水酸化物処理した着色アルミニウムは、熱変色し易く、きれいな高彩度の色味が得にくいばかりか色調のコントロールも難しいこと、且つ赤外線カット効果の一層の低下が著しいことなどの欠点があった。

- 3 -

そこで、本発明者らは、アルミニウムの有する赤外線カット効果を損わず、着色性に優れ、しかも他の粉体や顔料との分散性に優れて沈殿、偏析、色分け、色むら等を生じない着色アルミニウム顔料を得んと鋭意研究した結果、本発明の完成に至ったものである。

すなわち、本発明は、フィーリングタイプ、ノンフィーリングタイプ、金属アルミニウム単独のアルミニウム粉末またはアルミニウム被覆無機粉末を金属塩とキレート能を有する有機化合物と分散剤とを含む弱酸性乃至中性のpH領域を有する溶液中に浸漬処理し、アルミニウム粉末またはアルミニウム被覆無機粉末表面上に金属酸化物層を沈着せしめた後、場合により撥水剤により撥水性化処理を行なうことを特徴とする着色アルミニウム顔料の製造法に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法に適用されるアルミニウム粉末としては、ミネラルスピリットもしくは高級脂肪酸処理したもの、またはそれらを除去した金属アル

ミニウム粉末であり、ペーマイト処理したものは前述の如く赤外線カット効果の低下や色味が黒味を帯びてくるので余り好ましくない。同様に、アルミニウム被覆無機粉末としては、アルミニウム被覆タルク、アルミニウム被覆セリサイト、アルミニウム被覆酸化チタン、アルミニウム被覆白雲母、アルミニウム被覆カオリン等であり、基質は一般に汎用される無機粉末であれば良く、特にこれらに限定されるものでない。基質に対するアルミニウムの被覆方法自体は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビーム法等の常法の中で目的とする膜厚等に応じて適宜選択すれば良い。

また、アルミニウム粉末またはアルミニウム被覆無機粉末（以下、アルミニウム粉末等という）の平均粒子径については特に制限はないが、本発明の方法の特長を有利に生かせる点では、 $5 \sim 18 \mu$ の範囲のものが好ましい。

次に、金属塩としてはコバルト、マンガン、鉄等の水溶性塩例えば塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩など、具体的には塩化コバルト、塩化マンガン、塩化鉄、

- 5 -

- 6 -

硫酸コバルト、硫酸マンガン、硫酸鉄、硝酸コバルト、硝酸マンガン、硝酸鉄等が例示されるが、塩酸塩や硫酸塩を用いる場合は副生する希塩酸や希硫酸とアルミニウムとがゆっくりと反応するので硝酸塩が有利に使用される。硝酸塩を用いる場合には、副生する硝酸とアルミニウムとが不動態を形成し易く、塩酸塩や硫酸塩を用いた場合と比較してアルミニウムの溶解速度の抑制が見込まれるためである。

また、キレート能を有する有機化合物としては、一般に金属イオンと錯体を形成し得る各種有機化合物であれば良く、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、クエン酸、フタル酸、グリセリン及びそれらの誘導体などを含むO-配位キレート化剤、メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン四酢酸(Fe-EDTA)などを含むN-配位キレート化剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グルタミン酸及びそれらの誘導体などを含むO-配位基とN-配位基を有するキレート化剤などが挙

- 7 -

H 5 以上～8 未満好ましくはPH 6 以上～8 未満の範囲に維持しておくことが重要である。このため、PH調整剤が必要とあれば、水酸化アルカリ、アンモニア、アミン、炭酸アルカリ、及びアルミン酸のアルカリ塩などを加えても良い。上記範囲よりPHが大、すなわちアルカリ性領域になると、アルミニウム粉末等の溶解性が著しく進行し、時として突沸等も生じるなど作業性も悪化し、また得られた着色アルミニウム顔料は黒色味を帯びて彩やかな色彩を呈さず、且つ赤外線カット効果の低下も著しく、とても化粧料用に適するものとは成り難い。反対に、PHが小、すなわち酸性領域になると、処理溶液中における金属酸化物の溶解性が増し、アルミニウム粉末等への着色度が低く、特に高度な着色性(金属酸化物の沈着度大)は望み難くなる。

次に、アルミニウム粉末等の処理溶液への浸漬条件等については、金属塩の種類、濃度や目的とする金属酸化物の沈着度合などに応じて変動させることは可能であるが、通常は金属塩から金属酸

物にされる。これらのキレート能を有する有機化合物は1種または2種以上が選択され、使用される金属塩の種類、濃度及び目的とするアルミニウム粉末等表面上への金属酸化物層の沈着量などに応じて必要量が添加され、金属塩から金属酸化物への変換段階における金属イオンの安定化を図るものである。

一方、分散剤については溶液中に浸漬処理されるアルミニウム粉末等を溶液中に分散せしめ、アルミニウム粉末等表面上に均一な金属酸化物層を形成させると共に、処理時間の短縮化を図り前述のアルミニウムの溶解の問題を低減させるために用いられるものであり、通常の水溶性界面活性剤であれば全て使用が可能であり、特に限定されない。また、その他の分散剤としては、低級アルコール類例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールなどを使用しても良い。

本発明の方法では、上記した金属塩、キレート能を有する有機化合物ならびに分散剤を含む処理溶液を弱酸性乃至中性のPH領域、具体的にはP

- 8 -

H 5 以上～8 未満好ましくはPH 6 以上～8 未満の範囲に維持しておくことが重要である。このため、PH調整剤が必要とあれば、水酸化アルカリ、アンモニア、アミン、炭酸アルカリ、及びアルミン酸のアルカリ塩などを加えても良い。上記範囲よりPHが大、すなわちアルカリ性領域になると、アルミニウム粉末等の溶解性が著しく進行し、時として突沸等も生じるなど作業性も悪化し、また得られた着色アルミニウム顔料は黒色味を帯びて彩やかな色彩を呈さず、且つ赤外線カット効果の低下も著しく、とても化粧料用に適するものとは成り難い。反対に、PHが小、すなわち酸性領域になると、処理溶液中における金属酸化物の溶解性が増し、アルミニウム粉末等への着色度が低く、特に高度な着色性(金属酸化物の沈着度大)は望み難くなる。

ここで、本発明の方法で得られる着色アルミニウム顔料中には、沈着する金属酸化物層の含有率として着色アルミニウム顔料全体に対して10～80重量%の範囲を維持することが望ましい。その理由としては、下限の10重量%より少ない含有率ではアルミニウム粉末等の金属光沢が消失せず、灰黒色味が残り、化粧料に用いた場合にメークアップ効果を損う様になり、反対に80重量%を越えると金属酸化物顔料化され、色味は強調されるもののアルミニウム粉末等のもつ赤外線カット効果が著しく低下してしまうためである。

以上、本発明の方法に係る各種成分及び条件等について述べてきたが、ここで更に詳しく本発明の方法を説明するため、代表的な製造フローを以下に示しておく。

- 9 -

- 501 -

- 10 -

(1) 精製水 1000~10000 ml 中にキレート剤 0.002~0.2 モルと金属塩 0.001~0.1 モル及び分散剤 0.001~1.3 モルとを溶解し、これにアミンを添加して PH を 0.7~2.0 の間に調整後、アルミニウム粉末等を添加して 5~60 分間加温攪拌 (PH は 8 未満を維持) した後、精製水を 100~10000 ml 加え、濾過、水洗、乾燥する。

(2) 精製水 1000~10000 ml 中にキレート剤 0.0001~0.08 モルと金属塩を溶解し、これにアルカリ塩を徐々に添加して PH を 0.7~2.0 の間に調整後、分散剤 0.001~5% とアルミニウム粉末等を添加して 5~60 分間加温攪拌 (PH は 8 未満を維持) した後、精製水を 100~10000 ml 加え、濾過、水洗、乾燥する。

本発明の方法では、上記の如くして得られた着色アルミニウム顔料に対し、更に撥水性と肌への付着性の向上を図るため、場合により撥水剤による撥水性化処理が行なわれる。

斯る場合に用いられる撥水剤としては、高級脂

肪酸類例えばラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ペヘニン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、ラノリン脂肪酸、トール油、イノステアリン酸、ダイマー酸などや、シリコンオイル例えばメチルヒドロジエンポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン及びこれらの構造類似物などが挙げられ、一種または二種以上の混合物として用いられる。

また具体的な撥水性化処理の方法としては、撥水剤を揮発性有機溶媒例えばアセトン、酢酸エチル、イソプロパノール、エタノール等の中に 0.1~20 重量%程度溶解した溶液に着色アルミニウム顔料を 5~40 重量%程度攪拌しながら徐々に添加して 5 分~2 時間攪拌後、溶媒を攪拌下、必要ならば加熱して揮散させ、着色アルミニウム顔料の表面に 1~10 μ 程度の撥水剤を被覆するか、また別法として撥水剤が高級脂肪酸類のみの時は、着色アルミニウム顔料に対して高級脂肪酸類 0.1~20 重量%を均一に混合した後、真空状態に被

-11-

圧し、60~120℃で攪拌処理すると上述と同様の撥水剤による被覆を行なうことができる。

本発明の方法によって得られた着色アルミニウム顔料は、アルミニウム粉末等の表面に金属酸化物が均一且つ強固に固着したもので、アルミニウム粉末等と金属酸化物とが一体的に挙動し、偏析、色分け、色むら等を生ぜず、一方では脆弱で容易に微粉砕化され、他の化粧料成分、塗料成分等と混練することにより溶解でき分散性に優れ、粉砕工程を必要としないものである。同様に、着色アルミニウム顔料は微粉末アルミニウム固有の付着性の良さを残し、また金属アルミニウムのメタリックな光沢を抑え、しかも赤外線カット効果をも維持している。更に、用いる金属塩特に金属の種類により赤色系、緑色系、黄色系等の幅広い色調が、また使用する金属塩濃度により幅広い着色度を得られるものである。

また、着色アルミニウム顔料に対し撥水剤による処理を行なった場合には、撥水性の向上は当然として、肌への付着性の更なる向上が図られ、こ

-13-

-12-

れは特に化粧料へ適用した場合に好ましい結果を与え得る。

以下に、本発明の実施例を示す。当然のことながら、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例 1.

硝酸第 2 鉄 14.4 g、シュウ酸 2.4 g を精製水 500 ml に溶解 (PH 1.22) し、この溶液にトリエタノールアミン 18.25 g を注入して PH 5.09 とした。この溶液中にミネラルスピリット、オレイン酸で表面処理したアルミニウム被覆酸化チタン 2 g とエタノール 43.8 g を加え、80~83℃で 13 分間、加温処理すると、この時点で PH 7.15 であり、これに精製水 500 ml を加え、濾過、水洗、乾燥してゴールドを呈した着色アルミニウム顔料 26.6 g を得た。

実施例 2.

実施例 1 の方法により得られた着色アルミニウム顔料 100 g を、ステアリン酸 5 g、メチルヒドロジエンポリシロキサン (信越化学 KF 99)

-502-

-14-

5gを溶解したイソプロペノール100g中に加え、15分間攪拌した後、取り出し、イソプロペノールを揮散させた後、100℃で5時間処理して撥水性を有する着色アルミニウム顔料108.5gを得た。

実施例3.

硝酸第2鉄3.6g、酒石酸0.6gならびにP.O.Eソルビタンモノラウレート1.5gを精製水150ml中に溶解(PH1.34)し、これに鉄-EDTAキレート6.21gを加え攪拌した後、1N炭酸ナトリウム3.19mlを加えてPH7.20とした。次に、この溶液中にエタノール処理したアルミニウム粉末2gを入れ、73~75℃で6分間、加熱処理すると、この時点でPH7.70であり、これに精製水500mlを加え、濾過、水洗、乾燥してゴールドを呈した着色アルミニウム顔料3.0gを得た。

実施例4.

実施例3の方法により得られた着色アルミニウム顔料4.8gにミリスチン酸1gを均一に混合し

た後、エバポレーターを用い真空状態にした後、100℃で2時間攪拌した後、常温に戻し、取り出して撥水性を有する着色アルミニウム顔料48.8gを得た。

実施例5.

硝酸コバルト4.22g、シュウ酸2.44gならびに鉄-EDTAキレート3.57gを精製水100mlに溶解し、トリエタノールアミン7.86gを入れPH7.08とした。次に1N水酸化ナトリウムを添加してPH7.30とした後、この溶液中にアルミニウム粉末2gとエタノール50mlを加え、85~87℃で10分間、加熱攪拌すると、この時点でPH7.89であり、これに精製水500mlを加え、濾過、水洗、乾燥して緑色を呈した着色アルミニウム顔料3.54gを得た。

次に、前記の如くして得られた本発明の方法による着色アルミニウム顔料を評価するため、実施例1~5で得られた着色アルミニウム顔料と比較品として従来の化粧品用粉末(タルク、セリサイト、カオリン、セルロースパウダー、酸化チタン、

-15-

未着色アルミニウム粉末、ならびに特公昭53-4004号の方法で処理した着色アルミニウム粉とを用いて、本発明の方法における特徴である赤外線カット効果の比較及び着色性の比較を行なった。

評価方法としては、カストルオイル4部に対し各試験粉末1部の割合で調整した試料をフーバーマラーで100回処理し、これをガラス板上に0.5ミルのドクターブレードで塗布して検品とした。この検品に対し40cmの高さから5分間赤外線ランプを照射し、赤外線放射照度計(スガ試験機株式会社製)を用いて赤外線カット効果を測定した。同様に、この検品を用いてマンセル色票に従って調色を行ない、着色性を評価した。その結果を表-1に示す。

-17-

-16-

表-1.

		赤外線カット率(%)	マンセル調色
比較品	タルク	0	
	セリサイト	0	
	カオリン	0	
	セルロースパウダー	8.5	
	酸化チタン	25.0	
本発明品	未着色アルミニウム粉末	78.7	7.50R ^{6.4} /0.1
	着色アルミニウム粉末(特公昭4004号)	29.8	2.48Y ^{4.8} /4.6
	実施例1	73.2	8.50Y ^{8.5} /8.7
	2	71.6	8.53Y ^{8.8} /8.6
	3	73.8	4.90Y ^{8.1} /11.7
品	4	71.0	4.88Y ^{8.3} /11.2
	5	72.4	9.86G ^{5.5} /8.1

表-1の結果に示される如く、本発明の方法による着色アルミニウム顔料は、アルミニウム粉末の有する赤外線カット効果を殆ど損うことなく、且つ明度と彩度が高く、彩やかに優れた色味を

-503-

-18-

呈することが明らかとなった。これに対し、未着色アルミニウムは彩度が著しく低く、明度も低く、灰色を呈しており、また特公昭4004号に示された方法により得られた着色アルミニウム粉は赤外線カット効果が著しく低下し、且つ明度、彩度とも低く、くすんだ・汚れた色味になることが明らかとなって、本発明の方法の優秀性が証明された。

特許出願人 ボーラ化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.